



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105555846 B

(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201480021709.8

E.赖纳尔 N.阿耶拉 G.马丁

(22)申请日 2014.02.14

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105555846 A

代理人 赵苏林 徐厚才

(43)申请公布日 2016.05.04

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08J 5/18(2006.01)

61/765964 2013.02.18 US

C08L 23/28(2006.01)

14/177784 2014.02.11 US

C08F 10/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.10.16

C08J 7/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/016392 2014.02.14

(56)对比文件

US 5880204 A, 1999.03.09,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/127197 EN 2014.08.21

CN 101146506 A, 2008.03.19,

(73)专利权人 霍尼韦尔国际公司
地址 美国新泽西州
专利权人 法国国家科学研究中心

US 2001023283 A1, 2001.09.20,

US 2012184653 A1, 2012.07.19,

US 2009053576 A1, 2009.02.26,

US 6342569 B1, 2002.01.29,

US 4151340 A, 1979.04.24,

US 2003008990 A1, 2003.01.09,

(72)发明人 A.瑟纳潘 B.阿梅杜里 G.洛佩斯

审查员 周钰丁

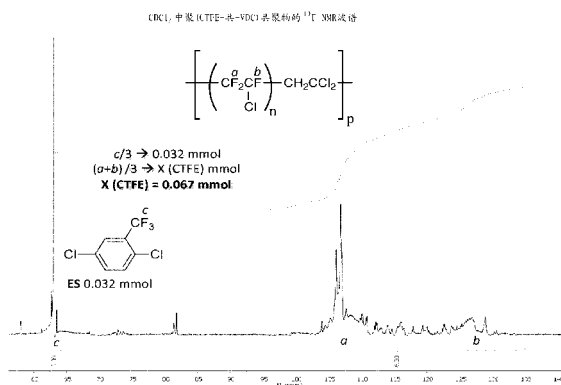
权利要求书1页 说明书12页 附图9页

(54)发明名称

含有共聚的含氟单体和官能烃共聚单体的含氟聚合物及由此类含氟聚合物制成的制品

(57)摘要

公开了共聚物膜,其包含第一共聚单体和第二共聚单体,所述第一共聚单体包括氯氟烯烃,所述第二共聚单体选自:衣康酸、2,3-二氢吡喃、D-葡萄糖、甘油碳酸酯乙烯基醚、丙烯酸2-羟丙酯、马来酸酐、偏二氯乙烯及其混合物。



1. 共聚物膜,其包含仅由第一共聚单体和第二共聚单体形成的共聚物,其中:
第一共聚单体是氯三氟乙烯;和
第二共聚单体选自:衣康酸、丙烯酸2-羟丙酯和马来酸酐,
其中所述第一和第二共聚单体在所述共聚物中是无规共聚的。
2. 根据权利要求1的共聚物膜,其中所述第二共聚单体是衣康酸。
3. 根据权利要求1的共聚物膜,其中所述第二共聚单体是马来酸酐。
4. 根据权利要求1的共聚物膜,其中所述第二共聚单体是丙烯酸2-羟丙酯。
5. 根据权利要求1的共聚物膜,其中所述共聚物膜安置在制品上,并且其中所述制品是药物包装产品。
6. 经涂布的基材包装膜,其包含:
基材,其包括聚氯乙烯(PVC)或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)或聚酰亚胺;和
涂布在所述基材的至少一个表面上的呈共聚物膜形式的共聚物,所述共聚物仅由第一共聚单体和第二共聚单体形成,其中所述第一共聚单体是氯三氟乙烯,其中所述第二共聚单体选自:衣康酸、丙烯酸2-羟丙酯和马来酸酐,并且其中所述第一和第二共聚单体在所述共聚物中是无规共聚的。

含有共聚的含氟单体和官能炔共聚单体的含氟聚合物及由此类含氟聚合物制成的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年2月18日提交的美国临时申请序列61/765,964的优先权权益,将其内容通过引用以其全部并入本文。

技术领域

[0003] 本公开内容涉及含有共聚的含氟单体和官能炔共聚单体的含氟聚合物及由此类含氟聚合物制成的制品。更具体地,本公开内容涉及含有共聚的氯三氟乙烯(“CTFE”)和官能炔共聚单体的含氟聚合物及由此类含氟聚合物制成的用于阻隔包装应用的膜。

[0004] 背景

[0005] 含氟聚合物显示其它有机聚合物未观察到的独特特性。含氟聚合物具有高热稳定性、化学惰性、低易燃性、低摩擦系数、低表面能、低介电常数、耐候性和气体屏蔽特性。这些含氟聚合物特性使它们可以用于航空航天、汽车、建筑、医学、药物和半导体工业。然而,含氟聚合物具有各种缺点。作为均聚物,含氟聚合物通常为高度结晶的,其引起在常见有机溶剂中的不良的溶解性,并给予含氟聚合物相对高的熔点。此外,含氟聚合物不强烈粘附至大多数表面并因它们的非粘特征著称。因此,由于在通常用于将聚合物施加至各种基材的常见有机溶剂中缺乏溶解性,导致可损害它们施加至的基材的施加温度的高熔点和对常见基材缺乏粘附,加工含氟聚合物是困难的。

[0006] 衍生自含氟单体和官能炔单体的一些含氟聚合物在本技术领域内是已知的,并已经发现其结合了含氟聚合物的特性和官能炔单体的特性二者。此类材料可用作阻隔材料、化学传感器和离子交换膜及气体分离膜。存在三种合成携带官能团的含氟聚合物的主要方式:(a)官能化的含氟单体的均聚,(b)氟代烯烃与官能单体的共聚,和(c)通过用官能单体接枝和嵌段共聚的对常见含氟聚合物的改性。常见含氟聚合物的化学改性也是可能的。然而由于它们的有限的溶解性和化学惰性,存在非常有限范围的可以影响含氟聚合物的反应物和仅非常有限数量的可以以该方式与含氟聚合物合并的官能团。此外,由于合成的困难和官能含氟单体的高成本,官能化的含氟单体的均聚是非常有限的。

[0007] 举例来说,美国专利2,392,378公开了CTFE与乙烯的共聚。Tabata等(J. Macromol. Sci. Part A 1970,4,801)研究了CTFE与乙烯、丙烯和异丁烯的自由基共聚的动力学。美国专利5,258,447要求保护CTFE与2-羟乙基烯丙基醚与作为第三单体的不饱和羧酸酯的共聚。在JP 02203356 A中报道了用于显影静电照相图像的CTFE与偏二氯乙烯(“VDC”)共聚物涂层。在JP 52121063 A和美国专利2,944,997中分别报道了CTFE-VDC的共聚物作为剥离剂(release agent)和融合剂(fluxing agent)。在美国专利3,053,818中公开了包含CTFE、偏二氯乙烯和另一氟代烯烃的三元共聚物。

[0008] 如上所述,含氟聚合物通常应用于药物工业,特别是药物包装应用。选择用于药品的包装材料对成功的产品上市是关键。包装组分必须满足功能需求以帮助为产品的保存期限保护产品的纯度,并且如果包装组分与药品不相容,则可损害包装的药品。考虑到药品

制剂中的许多活性药物成分 (API) 和赋形剂对它们的环境敏感, 存在对具有不同水平的水分和氧气阻隔特性的包装材料的增长的需要。

[0009] 目前, “中阻隔性 (mid-barrier)” 段, 其集中于具有约 0.3 至约 0.8 克/密耳/ m^2 -天的水蒸气传递速率的材料, 通过聚偏二氯乙烯 (“PVDC”) 涂布的聚氯乙烯 (“PVC”) 包装膜起作用。尽管 PVDC 膜满足需要中阻隔性的药品包装中的大部分关键需要, 但它们易碎, 当暴露于光时变黄并释放侵蚀加工期间的工具的气体。

[0010] 聚氯三氟乙烯 (“PCTFE”) 膜也用于中阻隔性的药物和医学包装。它是光学透明的, 化学惰性的, 不易燃的和不含塑化剂和稳定剂的。它的优异的水分阻隔特性使能够在全世界范围将药物分配至所有气候和环境, 包括 4-热带位置地区。此外, PCTFE 膜与多种基材良好地层压和用常规泡罩包装设备良好地热成型。迄今为止, 已经主要由具有不同厚度的 PCTFE 膜满足对具有不同水分阻隔水平的包装材料的需求。例如, PCTFE 膜以 15 微米至 150 微米可得。尽管这些不同厚度的材料可能满足阻隔需要, 但它们不具有成本效益并且对它们的使用局限于专门的包装应用。并且, 难以挤出较薄的膜。降低由昂贵的聚合物制造的包装材料的成本的一个典型方式为形成多层结构, 其中将聚合物膜与其它较不昂贵的聚合物膜层压。然而如上所述, 含氟聚合物不强烈粘附至大多数其它聚合物。该特性是不利的, 因为层之间的不良的结合强度可以导致多层膜的脱层。因此, 通常需要增加包装结构成本的专门的中间粘合层以使大多数其它聚合物膜附着至含氟聚合物膜。

[0011] 因此, 在本技术领域内仍存在对防护阻隔膜的需要, 所述防护阻隔膜透明并稳定, 显示良好的水分阻隔特性, 使用现有加工设备容易热成型, 并能够粘附至其它聚合物。此外, 在本技术领域内仍存在对有成本效益的包装膜的需要, 所述包装膜具有满足现在和未来性能需求的水分阻隔特性。还进一步的是, 本发明性主题的其它所需特点和特征将从随后的本发明性主题的详细说明和所附权利要求书, 连同附图和该本发明性主题的背景得以明确。

[0012] 概述

[0013] 在一个示例性实施方案中, 公开了共聚物膜, 其包含第一共聚单体和第二共聚单体, 所述第一共聚单体包括氯氟烯烃, 所述第二共聚单体选自: 衣康酸、2,3-二氢吡喃、D-葡萄糖烯糖、甘油碳酸酯乙烯基醚、丙烯酸 2-羟丙酯、马来酸酐、偏二氯乙烯及其混合物。

[0014] 在另一示例性实施方案中, 公开了经涂布的基材包装膜, 其包含基材和涂布在基材的至少一个表面上的共聚物, 所述基材包括聚氯乙烯 (“PVC”) 或聚对苯二甲酸乙二醇酯 (“PET”) 或聚萘二甲酸乙二醇酯 (“PEN”) 或聚酰亚胺 (“PI”)。所述共聚物包含至少第一和第二共聚单体。第一共聚单体是氯氟烯烃, 并且第二共聚单体选自衣康酸、2,3-二氢吡喃、D-葡萄糖烯糖、甘油碳酸酯乙烯基醚、丙烯酸 2-羟丙酯、马来酸酐、偏二氯乙烯及其混合物。

[0015] 在又一示例性实施方案中, 公开了包装的制品, 其包括制品和在制品周围布置的包装膜。所述包装膜包含至少第一和第二共聚单体。第一共聚单体是氯氟烯烃, 并且第二共聚单体选自衣康酸、2,3-二氢吡喃、D-葡萄糖烯糖、甘油碳酸酯乙烯基醚、丙烯酸 2-羟丙酯、马来酸酐、偏二氯乙烯及其混合物。所述制品可以是药物产品。

[0016] 提供本概述来以简化形式引入选择的概念, 其在以下详细说明中进一步说明。本概述不意图确认要求保护的的主题的关键特征或必要特征, 也不意图用作对确定要求保护的的主题的范围的帮助。

[0017] 附图简述

[0018] 下文将对本发明连同以下附图进行说明,其中相同数字表示相同要素,并且其中:

[0019] 图1是根据本公开内容的聚(CTFE-共-VDC)共聚物的¹⁹F NMR波谱;

[0020] 图2是根据本公开内容的聚(CTFE-共-VDC)共聚物的¹H NMR波谱;

[0021] 图3是根据本公开内容的聚(CTFE-共-VDC)共聚物的¹³C NMR波谱;

[0022] 图4是根据本公开内容的聚(CTFE-共-IA)共聚物的¹⁹F NMR波谱;

[0023] 图5是根据本公开内容的聚(CTFE-共-IA)共聚物的¹H NMR波谱;

[0024] 图6是根据本公开内容的聚(CTFE-共-MA)共聚物的¹⁹F NMR波谱;

[0025] 图7是根据本公开内容的聚(CTFE-共-MA)共聚物的¹H NMR波谱;

[0026] 图8是根据本公开内容的聚(CTFE-共-DHP)共聚物的¹⁹F NMR波谱;和

[0027] 图9是根据本公开内容的聚(CTFE-共-DG)共聚物的¹⁹F NMR波谱。

[0028] 详细说明

[0029] 以下详细说明在本上仅是示例性的,并且不意图限制本发明或本申请和本发明的用途。如在此所用的,词语“示例性”表示“用作实例、例证或举例说明”。因此,在此描述为“示例性的”任何实施方案不必解释为比其它实施方案优选或有利。在此描述的所有实施方案均是示例性实施方案,提供所述示例性实施方案使本领域技术人员能够制备或使用本发明并且不限制由权利要求书限定的本发明的范围。此外,不意图受前述的技术领域、背景、概述或随后的详细说明中存在的任何明示或暗示的理论的束缚。

[0030] 本公开内容提供新的、有成本效益的共聚膜,其通过使氟代烯烃与低成本官能烃单体共聚来生产。本公开内容的实施方案使使用官能烃单体对氟代烯烃的稀释最优化,以匹配竞争性的材料的性能和成本,而不影响含氟聚合物的其它益处。取决于官能单体的性质和量,这些共聚物具有较低熔点并通常溶解在常见有机溶剂中。公开的含氟聚合物适合用于多种应用,包括但不限于药物和医学包装的阻隔膜、化学加工设备的内衬、气体分离膜、导线绝缘物(wire insulation)、电缆套管、软管、管道、密封物(seal)、衬垫和O-环、用于纺织处理的分散体等。

[0031] 通过使含氟单体与官能烃共聚单体共聚生产根据本公开内容的含氟聚合物。具体地,通过自由基聚合反应进行在此描述的共聚过程。自由基聚合反应可以在没有任何溶剂的本体中或在溶液中、在含水方法中例如各自具有溶剂的乳液(包括细乳液或微乳液(mini- or micro-emulsion))或悬浮液(包括细悬浮液或微悬浮液)中进行。优选地,本方法在具有溶剂的乳液或悬浮液中进行。在优选方法中,反应器容器首先装有自由基引发剂、官能共聚单体和溶剂混合物,之后添加含氟单体。

[0032] 如在此所用的术语“含氟单体”表示含有至少一个连接至碳原子的氟原子、氟代烷基或氟代烷氧基的可聚合烯烃,所述碳原子是经历聚合的烯烃的双键的一部分。术语含氟聚合物表示通过含氟单体的聚合衍生的聚合物。可用于本公开内容的共聚方法的含氟单体的实例包括,例如氯三氟乙烯(“CTFE”)、偏二氟乙烯(“VDF”)、四氟乙烯(“TFE”)、三氟乙烯、氟乙烯、六氟丙烯(“HFP”)、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯(“PFBE”)、五氟丙烯、3,3,3-三氟-1-丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、氟化的乙烯基醚(例如全氟甲基乙烯基醚(“PMVE”)或全氟丙基乙烯基醚(“PPVE”))、氟化的烯丙基醚、氟化的间二氧杂环戊烯及其组合。在一个特定的实施方案中,含氟单体是CTFE。

[0033] 如在此所用的术语“官能烃共聚单体”表示含有一个或多个连接至碳原子的官能团的类型的分子,所述碳原子是经历聚合的烯烃的双键的一部分。官能烃单体的实例包括但不限于:偏二氯乙烯(“VDC”)、马来酸酐(“MA”)、衣康酸(“IA”)、柠康酸、衣康酸酐、柠康酸酐、二氢吡喃(“DHP”)、乙酸乙烯酯(“VA”)、丙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、D-葡萄糖烯糖、甘油碳酸酯乙烯基醚(“GCVE”)、丙烯酸2-羟丙酯(“HPAc”)及它们的衍生物,和多氟丙烯酸酯(polyfluoracrylate),例如 $\text{CFH}=\text{CHCO}_2\text{R}$ 、 $\text{CFH}=\text{CFCO}_2\text{R}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$ 、 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCO}_2\text{R}$ 。特定的实施方案可以使用VDC、MA、IA、D-葡萄糖烯糖、甘油碳酸酯乙烯基醚、羟丙基乙烯基醚和DHP其中之一作为官能烃单体。

[0034] 本公开内容的含氟聚合物包含(a)含氟单体的聚合单元和(b)官能烃共聚单体的聚合单元。在一些实施方案中,组分(a)可以为约1 mol%至约99.9 mol%,并且组分(b)可以为约0.1 mol%至约99 mol%。在特定的实施方案中,组分(a)为约30 mol%至约99 mol%,并且组分(b)为约1 mol%至约70 mol%。在另一特定实施方案中,组分(a)为约50 mol%至约99 mol%,并且组分(b)为约1 mol%至约50 mol%。

[0035] 术语“引发剂”和表达“游离基引发剂”和“自由基引发剂”表示自发诱发或通过暴露于热或光能够提供自由基来源的化学品。合适的引发剂的实例包括过氧化物、过酸酯、过氧化新戊酸酯、过氧化二碳酸酯和偶氮化合物。“引发剂”还包括可用于提供自由基来源的氧化还原体系。术语“游离基”和表达“自由基”表示含有至少一个不成对电子的化学物种。将游离基引发剂以足够引发和保持在所需的反应速率下的共聚反应的量添加至反应混合物中。添加顺序可以根据所需的方法和胶乳乳液特征改变。

[0036] 游离基引发剂可以包括过硫酸盐。例如过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵。添加至反应混合物的过硫酸盐的量(基于添加至反应混合物的共聚单体的总重量)可以例如为约0.002至约1.0重量%。可替代地,游离基引发剂可以包括有机过氧化物,例如烃基、二烷基或二酰基过氧化物、过氧化二碳酸酯和过氧化酯或其混合物。示例性的二烷基过氧化物是二叔丁基过氧化物(DTBP)、过氧化二苯甲酰或2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷,其可以以基于总的共聚单体的约0.01至约5重量%的量添加至反应混合物中,和以基于总的共聚单体的约0.05至约2.5重量%的量添加。示例性的过氧化二碳酸酯引发剂是过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸双(叔丁基环己基)酯和过氧化二碳酸二异丙酯,其可以以基于总的共聚单体的约0.5至约2.5重量%的量添加至反应混合物中。过氧化酯引发剂包括过氧化新戊酸叔戊酯、过氧化新戊酸叔丁酯(TBPPi)和过氧化琥珀酸。进一步可替代地,游离基引发剂可以包括偶氮引发剂,例如2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐(2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride)。还进一步可替代地,游离基引发剂可以包括氧化还原体系。术语“氧化还原体系”表示包含氧化剂、还原剂和任选地作为电子转移介质的促进剂的体系。氧化剂包括,例如过硫酸盐;过氧化物,例如过氧化氢;氢过氧化物,例如叔丁基氢过氧化物和枯烯氢过氧化物;和氧化金属盐,例如硫酸铁。还原剂包括,例如甲醛合次硫酸氢钠(sodium formaldehyde sulfoxylate)、亚硫酸钠和亚硫酸钾、抗坏血酸、亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐和还原金属盐。促进剂是氧化还原体系的组分,其处于不同的氧化态,能够与氧化剂和还原剂二者反应,由此加速总反应。促进剂包括,例如过渡金属盐,例如硫酸亚铁。在氧化还原体系中,氧化剂和还原剂可以以基于总的共聚单体的约0.01至约0.5重量%的量使用。任选的促进剂可以以基于总的共聚单体的约0.005至约0.025重量%的量使

用。

[0037] 优选的氧化还原引发剂是合并过氧化二碳酸二烷基酯,例如过氧化二碳酸二乙酯、过氧化二碳酸双(叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二异丙酯,过氧化新戊酸烷基酯,例如过氧化新戊酸叔丁酯和过氧化新戊酸叔戊酯的那些。更优选的是二烷基过氧化物,特别是叔丁基过氧化物、过氧化二苯甲酰,过氧化二碳酸二烷基酯,特别是过氧化二碳酸二乙酯和过氧化二碳酸二异丙酯,和过氧化新戊酸叔-烷基酯,特别是过氧化新戊酸叔丁酯和过氧化新戊酸叔戊酯。最优选的试剂是自由基引发剂2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(TRIGONOX® 101)和过氧化新戊酸叔丁酯。

[0038] 自由基引发的共聚反应中可用的溶剂包括能够溶解反应物和引发剂的任何溶剂。合适的溶剂非排他地包括常规有机溶剂,例如式R-COOR'的酯,其中R和R'独立地为C₁₋₅烷基,或酯OR',其中R'为含有1-5个碳原子的烷基,并且其中R还可以是氢。在这些有机溶剂中,优选的是R=H或CH₃,并且R'=CH₃、C₂H₅、i-C₃H₇或t-C₄H₉和非环状碳酸酯。还可用的是氟化的溶剂,其非排他地包括C₁CF₂CFC₁₂(TCTFE,称为CFC-113)、C₆F₁₄、n-C₄F₁₀和1,1,1,3,3-五氟丁烷。特别优选的氟化的溶剂包括全氟-2-正丁基-四氢呋喃,其单独或与作为助溶剂的1,1,2-三氟-三氟乙烷(TCTFE)组合。其它可用的溶剂非排他地包括常规溶剂,例如1,2-二氯乙烷、异丙醇、叔丁醇、乙腈和丁腈。优选的溶剂是乙酸甲酯、乙腈、全氟正己烷、全氟-2-正丁基-四氢呋喃、1,1,1,3,3-五氟丁烷及1,1-二氯-2,2,3,3-五氟丙烷和1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷的混合物。用于反应中的溶剂的量将由本领域技术人员确定。优选地,溶剂以基于反应物、试剂和溶剂的组合重量的约30 wt%至约60 wt%的量使用。

[0039] 为了增加氟化的单体和官能烃共聚单体的溶解度,助溶剂也可以与溶剂组合使用。可用的助溶剂非排他地包括乙腈、丁腈、丙酮、烷基酮(如甲基乙基酮、环己酮)和水。例如,在乳液或悬浮液共聚方法中,水通常用作反应介质,其通常是去离子的、氮气吹扫的水。对此,如上所确认的溶剂可以在水中作为助溶剂存在。当存在助溶剂时,溶剂优选构成约30 wt%至约70 wt%的组的溶剂和助溶剂。然而,应该注意,氟化的单体仅部分可溶解于水中,所以当水作为助溶剂存在时,通常需要表面活性剂,例如以乳化剂的形式。对此,可用的表面活性剂包括阴离子、阳离子和非离子表面活性剂。当存在时,表面活性剂优选构成大于约0 wt%至约10 wt%的溶剂体系,即单独的溶剂或溶剂和助溶剂的组合的重量,更优选大于约0 wt%至约5 wt%,并最优选约1 wt%至约3 wt%的溶剂体系。优选的表面活性剂是阴离子表面活性剂,特别是全氟化的阴离子表面活性剂。合适的全氟化的阴离子表面活性剂的实例包括全氟辛酸铵、全氟化的烷基/芳基羧酸铵(金属)和全氟化的烷基/芳基磺酸锂(金属),其中烷基具有约1至约20个碳原子,和基于聚(环氧乙烷)的两亲共聚物。合适的表面活性剂还包括氟化的离子或非离子表面活性剂,基于烃的表面活性剂,例如烷基苯磺酸酯或任何上述物质的混合物。

[0040] 表面活性剂还可以与共聚单体组合使用以提供对聚合物乳液的进一步的稳定性。示例性的表面活性剂是非氟化的烃表面活性剂、硅氧烷表面活性剂或其组合。例如,单体(一种或多种)可以与尤其是十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、辛基磺酸钠、月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵和月桂基(聚氧乙烯)醚硫酸钠组合使用。

[0041] 可以任选地将链转移剂添加至聚合方法中以调节产物的分子量。它们可以在反应开始时以单一部分或在整个反应中递增地或连续地添加至聚合反应中。添加链转移剂的量

和模式取决于使用的具体链转移剂的活性和聚合物产物的所需分子量。添加至聚合反应的链转移剂的量为基于添加至反应混合物的共聚单体的总重量的约0.05至约5重量%，例如约0.1至约2重量%。氧化的化合物，例如醇、碳酸酯、酮、酯和醚可用作链转移剂。可用作链转移剂的氧化的化合物的实例包括异丙醇。其它种类的可用作链转移剂的化合物包括，例如卤碳化合物和氢卤碳化合物，例如氯碳化合物。烷烃，例如乙烷和丙烷也可以作为链转移剂起作用。

[0042] 聚合反应混合物可以任选地含有缓冲剂以在整个聚合反应中保持受控的pH。将pH控制在约4至约8的范围内以使产物中不期望的显色最小化。缓冲剂可以包括有机或无机酸或其碱金属盐，或碱或此类有机或无机酸的盐，其具有至少一个约4至约10，例如约4.5至约9.5的pKa值。缓冲剂包括，例如磷酸盐缓冲剂或乙酸盐缓冲剂。“磷酸盐缓冲剂”是磷酸的盐或磷酸的盐的混合物。“乙酸盐缓冲剂”是乙酸的盐。

[0043] 向反应添加石蜡或烃油用作防污剂以最小化或防止聚合物粘附至反应器组件。任何长链饱和烃蜡或油可完成该功能。添加至反应器的油或蜡的量为用于使形成的聚合物在反应器组件上的粘附最小化的量。所述量通常与反应器的内表面积成比例，并且可以在约0.5至约50 mg每平方厘米反应器内表面积变化。

[0044] 取决于选择的引发剂体系，用于共聚的温度可以变化。在一个实施方案中，共聚温度为约30°C至约130°C，例如约60°C至约100°C。取决于反应设备的容量、选择的引发剂体系和选择的共聚单体，用于共聚的压力可以由约200 kPa变化至约20,000 kPa。例如，聚合压力为约2,000 Kpa至约10,000 kPa。

[0045] 聚合在搅拌或其它搅动下发生。搅拌/搅动可以恒定或可以变化以最优化聚合过程期间的工艺条件。在一个实施方案中，使用多种搅拌速度和多种温度二者用于控制反应。用于制备在此说明的组合物的反应容器是能够被加压和搅动的容器。可以密封和加压至所需的反应压力(例如超过3.36 MPa (500 psig))的常规商业高压釜是合适的。水平倾斜高压釜(horizontally inclined autoclave)和垂直倾斜高压釜(vertically inclined autoclave)二者都可以使用。

[0046] 根据本公开内容的一个实施方案，配备有搅拌器和加热控制器的加压的聚合反应器装有水和/或其它溶剂，例如去离子水，一种或多种官能烃单体和至少一种含氟单体。混合物可以任选地含有表面活性剂、缓冲剂、防污剂或用于共聚物产物的分子量调节的链转移剂的一种或多种。

[0047] 在引入官能烃单体之前，从反应器除去空气以得到用于共聚反应的无氧环境。聚合组分组合的顺序可以变化，尽管通常条件是在含氟单体(例如CTFE)的共聚开始之前，至少部分共聚单体存在于含水反应介质中。在反应期间可以将额外量的共聚单体进料至反应器。在一个实施方案中，将水、引发剂、共聚单体和任选地表面活性剂、防污剂、链转移剂和/或缓冲剂装入反应器，并将反应器加热至所需的反应温度。然后在提供基本恒定的压力的速率下将含氟单体进料至反应器。可替代地，可以将含氟单体、共聚单体和引发剂与一种或多种任选成分一起进料至反应器。如本技术领域内已知的，考虑共聚方法的其它变型。当已经将所需重量的共聚单体进料至反应器时，终止共聚单体进料。任选地添加另外的游离基引发剂，并且使反应能够反应合适量的时间。反应器压力随着反应器内共聚单体被消耗而下降。

[0048] 聚合在搅动下进行以确保适当的混合。在聚合期间调节搅动速率可能是需要的，以防止颗粒的过早凝聚。尽管搅动速率和反应时间通常取决于所需的氯氟聚合物产物的量，但本领域内一般技术人员可以容易地不进行过度实验而最优化反应条件以得到要求保护的结果。取决于搅拌器的几何结构和容器的尺寸，搅动速率为约5至约800 rpm，例如约25至约700 rpm。反应时间为约1至约30小时，例如约10至约20小时。

[0049] 当聚合反应完成时，使反应器至环境温度并排放残余的未反应的共聚单体至大气压力。然后从反应器回收含有含氟聚合物的含水反应介质。回收的材料包括反应组分，即水、共聚单体、引发剂(和/或引发剂的分解产物)和含氟聚合物固体的稳定混合物。将含有含氟聚合物的产物混合物过滤、用去离子水洗涤并干燥至恒重以产生固体含氟聚合物。可替代地，将含有含氟聚合物的产物混合物滤出以除去溶剂，并将所得的粗产物溶解在有机溶剂中，然后使用不同的溶剂沉淀析出。将沉淀的产物干燥至恒重以产生固体含氟聚合物。所得的共聚物包含无规顺序的氯氟烯烃共聚单体和官能共聚单体。

[0050] 在一个特定的实施方案中，上述共聚反应中使用的含氟单体是CTFE。在各种实施方案中，上述共聚反应中使用的官能烯单体可替代地是衣康酸、2,3-二氢吡喃、D-葡萄糖烯糖、甘油碳酸酯乙烯基醚、丙烯酸2-羟丙酯、马来酸酐或偏二氯乙烯。也考虑将这样的官能共聚单体的混合物与氯氟烯烃，例如CTFE共聚。在一个特定的实施方案中，共聚物包括CTFE与衣康酸的共聚物(“聚(CTFE-共-IA)共聚物”)、CTFE与2,3-二氢吡喃的共聚物(“聚(CTFE-共-DHP)共聚物”)、CTFE与D-葡萄糖烯糖的共聚物(“聚(CTFE-共-DG)共聚物”)、CTFE与甘油碳酸酯乙烯基醚的共聚物(“聚(CTFE-共-GCVE)共聚物”)、CTFE的共聚物、CTFE与马来酸酐的共聚物(“聚(CTFE-共-MA)共聚物”)、CTFE与丙烯酸2-羟丙酯的共聚物(“聚(CTFE-共-HPAc)共聚物”)和CTFE与偏二氯乙烯的共聚物(“聚(CTFE-共-VDC)共聚物”)。

[0051] 用于制备本公开内容的含氟聚合物的所有材料均为市售的。例如，CTFE从Honeywell International Inc. of Morristown, NJ可得。官能共聚单体IA、DHP、DG、MA、GCVE、HPAc和VDC都可以商购自Sigma-Aldrich Co. L.L.C. of St. Louis, MO。

[0052] 如上所述，在此说明的含氟聚合物适合用于多种应用。使用药物包装的具体实例，描述的含氟聚合物可以制备为挤出膜(通过熔体挤出)或分散、悬浮或溶解在溶剂中，并且可以通过辊式或喷雾涂布、流延(casting)、浸渍或刮刀(doctor blade)施加，将所得的分散体、悬浮液或溶液涂布在基材上。然后蒸发溶剂以形成沉积的含氟聚合物的均匀层，然后在高于含氟聚合物的熔点并低于分解点的温度下加热和熔融以形成均匀涂布的膜。合适的基材包括聚氯乙烯(“PVC”)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(“PET”)、聚萘二甲酸乙二醇酯(“PEN”)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(“PPT”)、聚萘二甲酸丙二醇酯(“PPN”)、聚酰亚胺(“PI”)或本技术领域内已知的任何合适的合成聚合物。

[0053] 在熔体挤出的实施例中，将通常以塑胶粒(nurdle)(小珠粒，在工业中常称为树脂)形式提供的共聚物原材料热塑性材料从顶部安装的进料斗重力进料至挤出机的料桶中。材料通过进料喉(feed throat)(接近料桶的后部的开口)进入并与螺杆接触。旋转的螺杆(通常在多达120 rpm下转动)迫使塑料珠粒前进至料桶，将所述料桶加热至熔融的聚合物的所需的熔融温度。在大多数方法中，对料桶设定加热曲线，其中三个或更多个独立的PID控制的加热器区从后部(塑料进入的位置)至前部逐渐提高料桶的温度。这允许珠粒随着将它们被推动通过料桶而逐渐熔化，并降低过热的风险，所述过热可以引起聚合物的降

解。在料桶的前部,熔融的塑料离开螺杆并穿过过滤网组(screen pack)以除去熔体中的任何污染物。经过滤网后,熔融的聚合物进入模头。模头给予最终产品其外形,并且必须对其设计使得熔融的塑料均匀地从圆柱形外形流动成为产品的外形形状。可以产生几乎任何可想象的形状,只要它是连续的外形。然后将产品冷却,这可以通过拉动挤出物使其通过水浴而实现。可以同时和邻近所述挤出过程进行第二挤出过程,两个挤出物在通过它们各自的模头之后连接在一起以形成共挤出的产品。一旦产品已经冷却,可以将它缠绕或切成随后使用的长度。可在例如约15微米至约150微米的厚度下提供熔体挤出。

[0054] 在经涂布的基材的实施例中,根据本公开内容的含氟聚合物组合物可以作为液体通过常规涂布方法直接施加至合适的聚合基材,而不需要形成预先形成的膜。用于生产这样的涂层的技术包括流延、浸渍、喷雾和漆涂(paint)的常规方法。当含氟聚合物涂层含有分散体形式的含氟聚合物时,通常使用常规装置,例如喷雾、辊式、刮刀、帘式、凹印(gravure)涂布机,或允许施加均匀涂层,而没有条纹或其它缺陷的任何其它方法,通过流延将分散体施加至基材上。喷雾和辊式施加是最常规的施加方法。流延分散体的干涂层厚度优选为约12微米至约250微米,优选约30微米至约130微米。施加之后,干燥湿溶液或分散体以除去溶剂并热聚结(如果必需)以在基材上形成含氟聚合物涂层。对于一些含氟聚合物在其中是溶液形式的组合物,可以将制剂涂布在基材上并使其在环境温度下风干。尽管不必须生产聚结的膜,但通常需要加热以更快地干燥涂层。干燥温度优选为约25°C(环境温度)至约200°C(烘箱温度-膜温度将更低)。使用的温度还应该足够促进粘合聚合物中的官能团与聚合基材的官能团的相互作用以提供含氟聚合物涂层对基材的可靠结合。该温度随着使用的粘附聚合物和基材的官能团广泛变化,并且可以为室温至超过如下所讨论的分散体形式的含氟聚合物的聚结所需要的温度的烘箱温度。当组合物中的含氟聚合物是分散体形式时,可以除去溶剂并将含氟聚合物加热至足够高的温度,使得含氟聚合物颗粒聚结成为连续的膜。优选地,将涂层中的含氟聚合物加热至约150°C至约250°C的温度。使用的溶剂优选帮助聚结,即能够使用比没有溶剂存在的聚结所必需的温度更低的温度。因此,用于聚结聚合物的条件将随着使用的含氟聚合物、流延分散体和基材膜的厚度和其它操作条件而变化。在一个特定的实施方案中,将含氟聚合物涂层组合物施加至基材膜。优选地,基材膜包含提供官能团的底层(primer layer),所述官能团与所述相容的粘合聚合物相互作用以促进结合。优选地,基材膜是聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚氯乙烯的共挤出物。在另一实施方案中,将含氟聚合物涂层施加至基材膜的两个表面。这可以在聚合基材的两侧上同时实施或可替代地,可以将经涂布的基材干燥,转向未涂布的一侧并再次送至相同的涂布机头以将涂层施加至膜的相反侧以实现在膜两侧上的涂布。

[0055] 说明性实施例

[0056] 现在通过以下非限制性实施例对本公开内容进行举例说明。应该注意在不违背在所附权利要求书中限定的本发明的范围的情况下各种变化和修改可以应用于以下实施例和方法。因此,应该注意以下实施例应该理解为仅是说明性的,并且在任何意义下不是限制性的。

[0057] 聚(CTFE-共-VDC)共聚物-实施例1

[0058] 根据本公开内容制备聚(CTFE-共-VDC)共聚物。在配备有压力计、防爆片和内部阀

及出口阀的600 mL的Hastelloy Parr高压釜中制备所述共聚物。用20 bar的氮气压力吹扫高压釜以防止任何泄露。然后运行20 mm Hg真空15分钟。通过漏斗将包括引发剂TBPPi (2.13 g, 9.20 mmol, 2 mol%)、共聚单体VDC (3.10 g, 32 mmol, 进料中6 mol%)和溶剂混合物 (C₄H₅F₅:200 mL, 去离子水:200 mL) 的反应物转移至高压釜。在液氮/丙酮混合物中冷却后,通过交换称量法(即将CTFE进料至高压釜之前和之后的重量差)引入单体CTFE (66 g, 567 mmol, 94 mol%)。将反应器逐渐加热至74°C (P_{max} = 8 bar)。10-20小时后停止反应(ΔP = 2 bar),并将高压釜冷却至室温。吹扫未反应的CTFE之后,CTFE的转化率确定为90%。将反应混合物滤出以除去溶剂并将所得的粗产物溶解在氯仿中,然后从冷甲醇中沉淀。在高真空下在60°C下干燥聚合物直至恒重以产生23.0克为白色粉末形式的聚(CTFE-共-VDC)共聚物(33%产率)。

[0059] 通过¹⁹F (图1)、¹H (图2)和¹³C (图3) NMR波谱分析产物。通过使用2,5-二氯三氟苯作为外标,VDC在共聚物中的摩尔百分数确定为23 mol%。在37.8°C和100%相对湿度下熔体压制(melt-pressed)板(plaque)的水蒸气渗透分析显示0.38克/密耳/m²-天的水侵(water intrusion)速率。此外,共聚物的差示扫描量热(DSC)分析显示12°C的玻璃化转变温度(T_g)值和180°C的熔融温度(T_m)值。

[0060] 聚(CTFE-共-VDC)共聚物-实施例2

[0061] 根据本公开内容制备聚(CTFE-共-VDC)共聚物。在配备有压力计、防爆片和内部阀及出口阀的600 mL的Hastelloy Parr高压釜中制备所述共聚物。用20 bar的氮气压力吹扫高压釜以防止任何泄露。然后运行20 mm Hg真空15分钟。通过漏斗将包括引发剂TBPPi (2.13 g, 9.2 mmol, 2 mol%)、共聚单体VDC (5.80 g, 60 mmol, 进料中10 mol%)和溶剂混合物 (C₄H₅F₅:200 mL, 去离子水:200 mL) 的反应物添加至高压釜。在液氮/丙酮混合物中冷却后,通过交换称量法(即将CTFE进料至高压釜之前和之后的重量差)引入单体CTFE (62.9 g, 540 mmol, 90 mol%)。将反应器逐渐加热至74°C (P_{max} = 5 bar)。20小时后停止反应,并将高压釜冷却至室温。吹扫未反应的CTFE之后,CTFE的转化率确定为50%。将反应混合物滤出以除去溶剂并将所得的粗产物溶解在氯仿中,然后从冷甲醇中沉淀。在高真空下在60°C下干燥聚合物直至恒重以产生18.5克为白色粉末形式的聚(CTFE-共-VDC)共聚物(27%产率)。

[0062] 通过¹H、¹³C和¹⁹F NMR波谱分析产物。VDC在共聚物中的摩尔百分数确定为38 mol%。

[0063] 聚(CTFE-共-VDC)共聚物-实施例3

[0064] 根据本公开内容制备聚(CTFE-共-VDC)共聚物。在配备有压力计、防爆片和内部阀及出口阀的600 mL的Hastelloy Parr高压釜中制备所述共聚物。用20 bar的氮气压力吹扫高压釜以防止任何泄露。然后运行20 mm Hg真空15分钟。通过漏斗将包括引发剂TBPPi (2.13 g, 9.2 mmol, 2 mol%)、共聚单体VDC (1.20 g, 12 mmol, 进料中2 mol%)和溶剂混合物 (C₄H₅F₅:100 mL, 去离子水:300 mL) 的反应物转移至高压釜。在液氮/丙酮混合物中冷却后,通过交换称量法(即将CTFE进料至高压釜之前和之后的重量差)引入单体CTFE (68.5 g, 588 mmol, 98 mol%)。将反应器逐渐加热至74°C (P_{max} = 8 bar)。20小时后停止反应,并将高压釜冷却至室温。吹扫未反应的CTFE之后,CTFE的转化率确定为78%。将反应混合物滤出以除去溶剂并将所得的粗产物溶解在氯仿中,然后从冷甲醇中沉淀。在高真空下在60°C下干燥聚合物直至恒重以产生39.0克为白色粉末形式的聚(CTFE-共-VDC)共聚物(56%产率)。

[0065] 通过¹H、¹³C和¹⁹F NMR波谱分析产物。VDC在共聚物中的摩尔百分数确定为16 mol%。在37.8°C和100%相对湿度下熔体压制板的水蒸气渗透分析显示0.26克/密耳/m²-天的水侵速率。

[0066] 聚(CTFE-共-VDC)共聚物-实施例4

[0067] 根据本公开内容制备聚(CTFE-共-VDC)共聚物。在配备有压力计、防爆片和内部阀及出口阀的600 mL的Hastelloy Parr高压釜中制备所述共聚物,用30 bar的氮气压力吹扫所述高压釜以防止任何泄露。然后运行20 mm Hg真空15分钟。通过漏斗将以下反应物转移至高压釜:VDC (1.26 g,13.3 mmol,3 mol%)、(NH₄)₂S₂O₈ (2.1克,在10 mL去离子水中)、Na₂S₂O₅ (1.7克,在10 mL去离子水中)、FeSO₄·7H₂O (1.5克,在10 mL去离子水中)、H₂SO₄ (1.5克,在10 mL去离子水中)和去离子水(460 mL)。在液氮中冷却高压釜后,通过交换称量法(即将CTFE进料至高压釜之前和之后的重量差)引入CTFE(49 g,420 mmol,97 mol%)。将反应器加热至40°C(P_{max} = 10 bar)。20小时后停止反应(ΔP = 0 bar),然后将高压釜冷却至室温。吹扫未反应的CTFE(5 g)之后,将反应混合物滤出并将所得的固体在高真空下在80°C下干燥24小时直至恒重以产生37.7克的白色粉末(75%产率)。

[0068] 由于聚合物在大多数有机溶剂中缺乏溶解性,未记录共聚物的NMR波谱。共聚物的差示扫描量热(DSC)分析显示30°C的玻璃化转变温度(T_g)值和220°C的熔融温度(T_m)值。元素分析表明共聚物由44.74%F、30.01%Cl和19.86%C组成,%F/%Cl的比率为1.49。

[0069] 聚(CTFE-共-IA)共聚物

[0070] 根据本公开内容在配备有压力计、防爆片和内部阀及出口阀的600 mL的Hastelloy Parr高压釜中进行CTFE与IA的自由基共聚。用30 bar的氮气压力吹扫高压釜以防止任何泄露。然后运行20 mm Hg真空15分钟。通过漏斗将以下反应物转移至高压釜:IA(4.20 g,0.032 mol)、TBPPi(2 mol%)和溶剂混合物(C₄H₅F₅:200 mL,去离子水:200 mL)。在液氮/丙酮混合物中冷却高压釜后,通过交换称量法(即将CTFE进料至高压釜之前和之后的重量差)引入CTFE(50.0 g,429 mmol,93 mol%)。将反应器加热至74°C(P_{max} = 10 bar)。20小时后停止反应(ΔP = 2 bar),然后将高压釜冷却至室温。吹扫挥发物之后,产物混合物提供24.3克聚(CTFE-共-IA)共聚物。

[0071] 通过¹⁹F和¹H NMR波谱分析产物。CTFE的存在由在¹⁹F NMR波谱(图4)中以-110 ppm处为中心的信号证实。此外,CTFE-CTFE对(dyad)的存在由以-127 ppm为中心的信号证明。IA的并入由在¹H NMR波谱(图5)中在2.5 ppm处和在1.2 ppm处的信号证实。使用2,5-二氯三氟甲苯作为外标通过¹H和¹⁹F NMR波谱确定并入的IA的摩尔百分数(12 mol%)。共聚物的差示扫描量热(DSC)分析显示24°C的玻璃化转变温度(T_g)值和160°C的熔融温度(T_m)值。在37.8°C和100%相对湿度下熔体压制板的水蒸气渗透分析显示0.40克/密耳/m²-天的水侵速率。

[0072] 聚(CTFE-共-MA)共聚物

[0073] 使用600 mL高压釜用于CTFE与马来酸酐的自由基共聚。用30 bar的氮气将高压釜加压1小时以检查泄露。然后运行0.004 mbar真空30分钟。将17.2克的量的马来酸酐添加至40克水中溶解。将MA在水中的溶液转移至高压釜(在真空下)。将3.62克TBPPi稀释在20克C₄H₅F₅中。将该TBPPi在C₄H₅F₅中的溶液转移至高压釜(在真空下)。然后将340克溶剂C₄H₅F₅转移至高压釜(在真空下)。将高压釜的阀关闭并在丙酮/液氮混合物中冷冻。将高压釜冷却

至-50℃。然后添加107克CTFE。使高压釜回到室温。然后通过实施在40℃、50℃、60℃和70℃下包括2分钟平衡的加热曲线,将高压釜逐步加热至74℃。在74℃下20小时的反应时间之后,将高压釜冷却至室温,然后放在冰浴中。然后打开高压釜并排气。在蒸发溶剂之后,将反应混合物溶解在氯仿中,从冷戊烷中沉淀,然后从冷异丙醇中分出。干燥产物直至恒重以产生42.0克白色粉末(40%产率)。

[0074] 通过¹⁹F和¹H NMR波谱(分别是图6和7)证实CTFE和MA的存在。使用2,5-二氯三氟甲苯作为外标由¹H和¹⁹F NMR波谱计算出共聚物中并入的MA的量为17%。将共聚物溶解在氯仿中,并且所得的溶液用于在PET基材上涂施(draw down)膜。在室温下不透明的膜在加热至200℃之后变得透明。在37.8℃和100%相对湿度下涂布的膜(0.39密耳厚度)的水蒸气渗透分析显示0.76克/密耳/100英寸²-天的水侵速率。

[0075] 聚(CTFE-共-DHP)共聚物(其中DHP表示二氢吡喃)

[0076] 由2 mol%过氧化新戊酸叔丁酯(TBPPi)引发的CTFE(进料中90 mol%)与DHP的自由基共聚在74℃下在600 mL高压釜中进行。自由基共聚产生3克(5 wt.%)的白灰色固体。CTFE的存在由在¹⁹F NMR波谱(图8)中以-108 ppm(CF₂)处和-126 ppm(CFC1)处为中心的信号证实。此外,CTFE-CTFE对的存在由以-128 ppm处为中心的信号证明。

[0077] 聚(CTFE-共-DG)共聚物(其中DG表示D-葡萄糖烯糖)

[0078] 由2 mol%过氧化新戊酸叔丁酯(TBPPi)引发的CTFE(进料中98 mol%)与D-葡萄糖烯糖的自由基共聚在74℃下在600 mL高压釜中进行。自由基共聚产生8克(16 wt.%)的黄色固体。CTFE的存在由在¹⁹F NMR波谱(图9)中以-108 ppm(CF₂)处和-126 ppm(CFC1)处为中心的信号证实。此外,CTFE-CTFE对的存在由以-128 ppm处为中心的信号证明。

[0079] 聚(CTFE-共-HPAc)共聚物(其中HPAc表示丙烯酸2-羟丙酯)

[0080] 在配备有压力计、防爆片和内部阀及出口阀的1升的高压釜中制备所述共聚物,用30 bar的氮气压力吹扫所述高压釜以防止任何泄露。然后运行20 mm Hg真空15分钟。将以下反应物添加至高压釜:330 g去离子水、K₂S₂O₈ (1.4克,在56克去离子水中)、Na₂S₂O₅ (2.18克,在60克去离子水中)、FeSO₄·7H₂O (0.76克,在10 mL去离子水中)、H₂SO₄ (0.47克,在10 mL去离子水中)和1.6克溶解在10克去离子水中的丙烯酸2-羟丙酯。在液氮中冷却高压釜后,通过交换称量法(即将CTFE进料至高压釜之前和之后的重量差)引入CTFE(155 g, 1.33 mol, 99 mol%)。将反应器加热至38℃(P_{max} = 10 bar)。5小时后停止反应,然后将高压釜冷却至室温。吹扫未反应的CTFE之后,将产物混合物滤出并将所得的固体在高真空下在80℃下干燥24小时直至恒重以产生85%产率的白色粉末。

[0081] 在37.8℃和100%相对湿度下熔体压制板的水蒸气渗透分析显示0.004克/100英寸²-天的水蒸气传递速率。在23℃和1%相对湿度下相同的熔体压制板显示2.1 cc/100英寸²-天的氧传递速率。

[0082] 照此,在此描述的是适合用于多种应用的含氟聚合物的实施方案。含氟聚合物是光学透明的,化学惰性的,不易燃的和不含塑化剂和稳定剂的。含氟聚合物显示优异的水分阻隔特性。此外,公开的含氟聚合物使用现有加工设备容易热成型并且能够粘附至其它聚合物。

[0083] 尽管在本发明的上述详细说明中已经呈现了至少一个示例性实施方案,但应该意识到存在许多变型。还应该意识到,一个或多个示例性实施方案仅是示例,并且不意图以任

何方式限制本发明的范围、适用性或配置。而是上述详细说明将为本领域技术人员提供用于实施本发明的示例性实施方案的便利的路线图,理解的是在不违背如在所附权利要求书和它们的法律等同内容中阐述的范围的情况下,可以对在示例性实施方案中描述的要素的功能和布置做出各种改变。

CDCl₃ 中聚 (CTFE-共-VDC) 共聚物的 ¹⁹F NMR 波谱

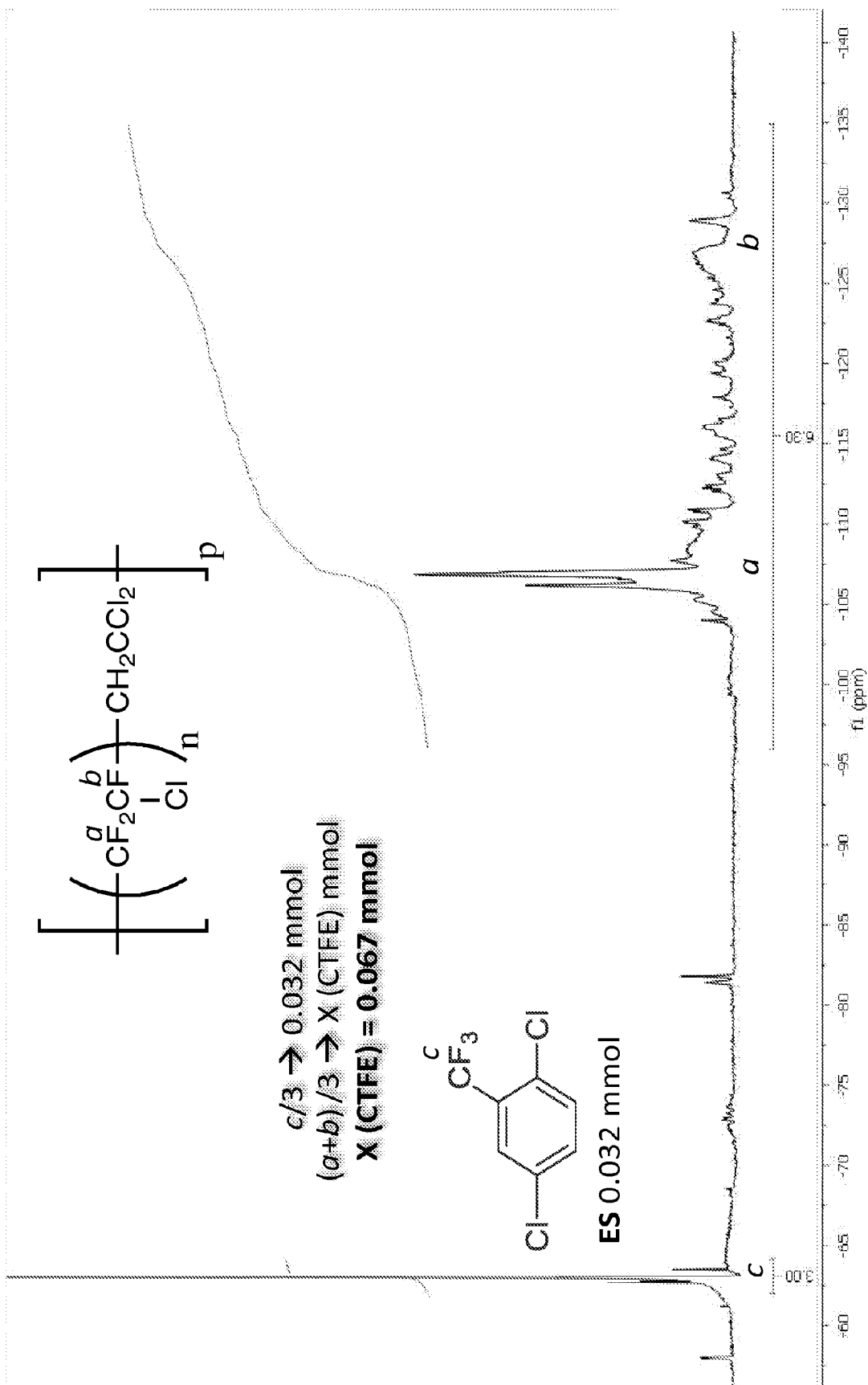


图 1

CDCl₃ 中聚 (CTFE-共-VDC) 共聚物的 ¹H NMR 波谱

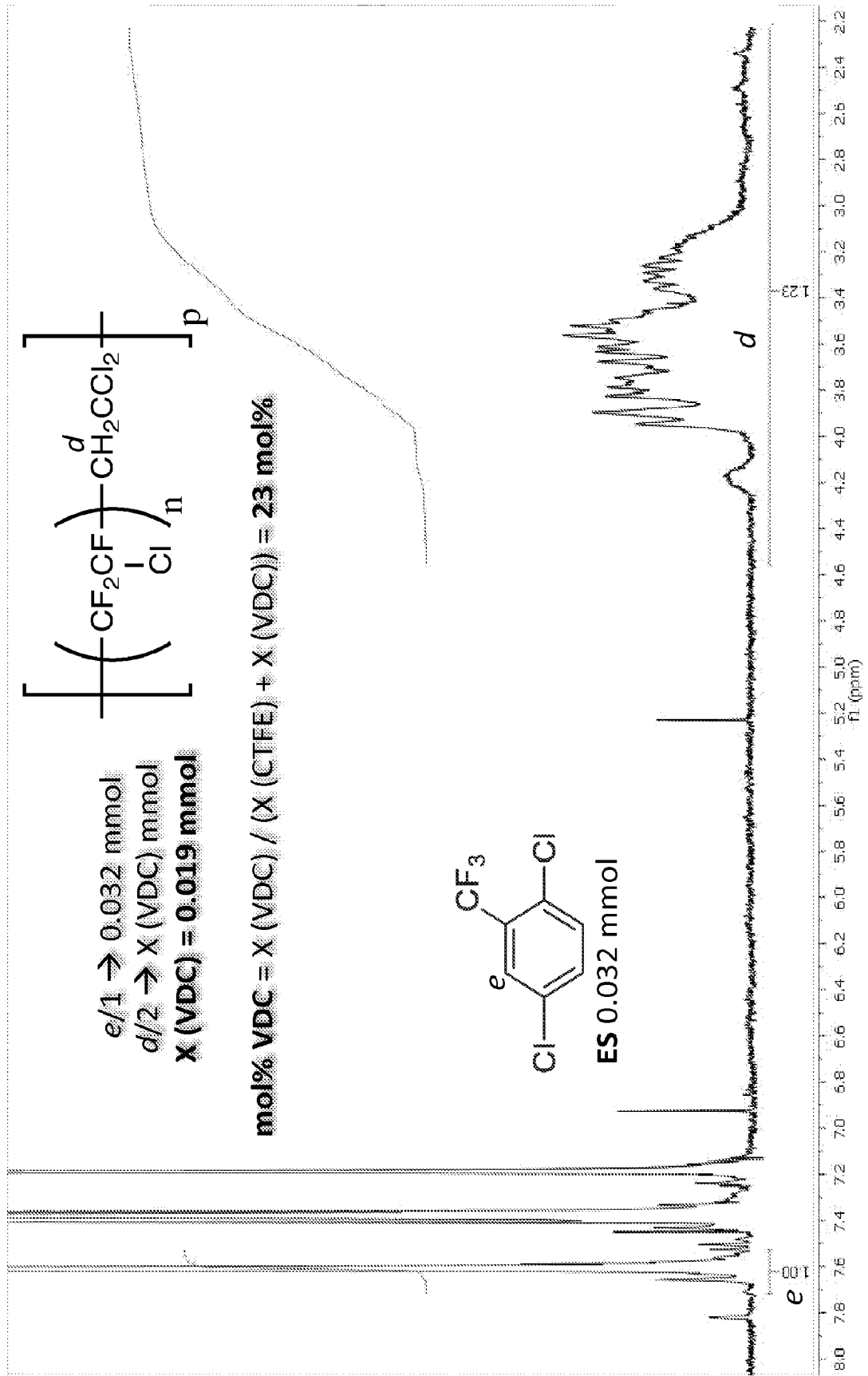


图 2

CDCl₃ 中聚 (CTFE-共-VDC) 共聚物的 ¹³C NMR 波谱

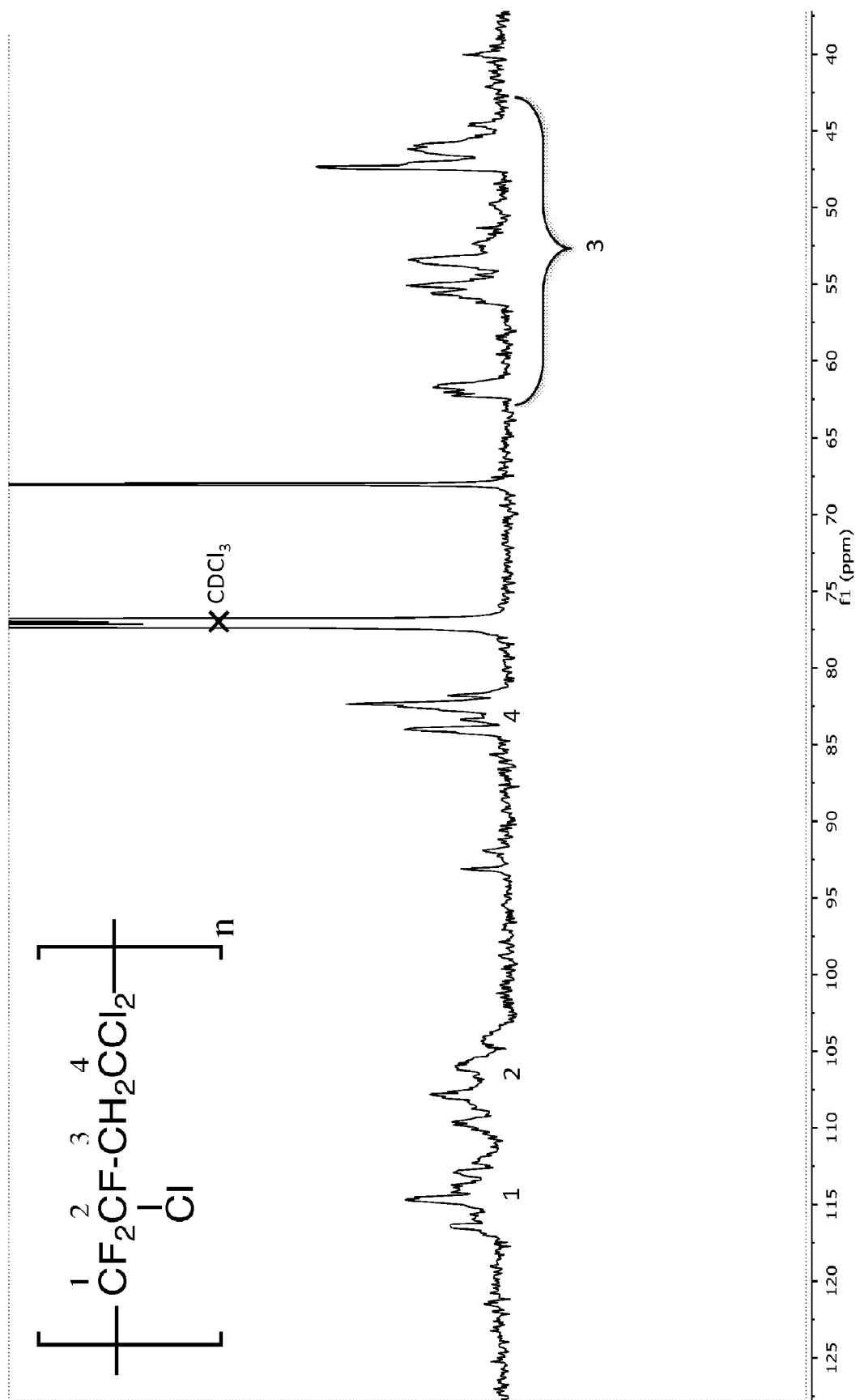


图 3

CDCl₃ 中聚 (CTFE-共-IA) 共聚物的 ¹⁹F NMR 波谱

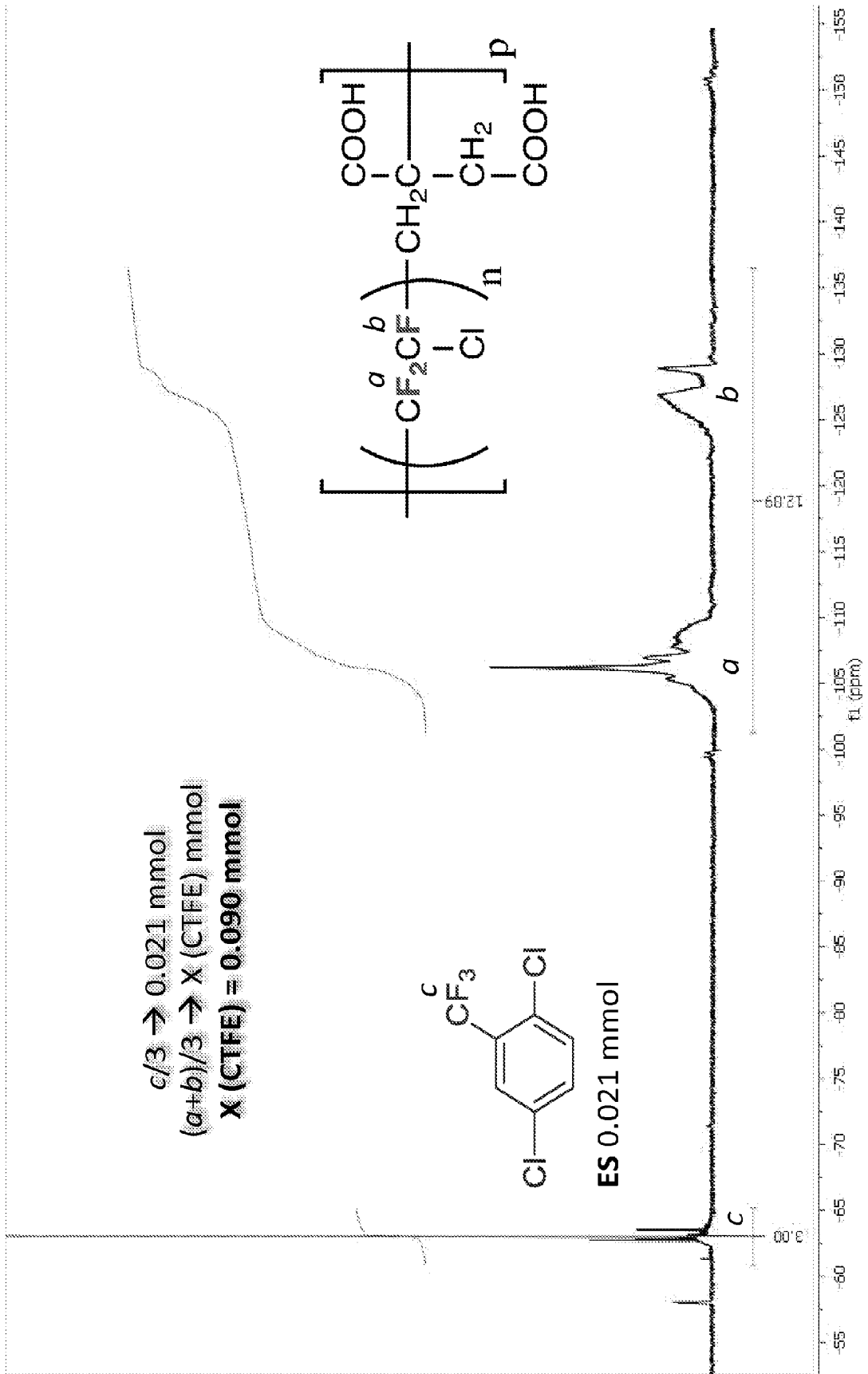


图 4

CDCl₃ 中聚(CTFE-共-IA) 共聚物的 ¹H NMR 波谱

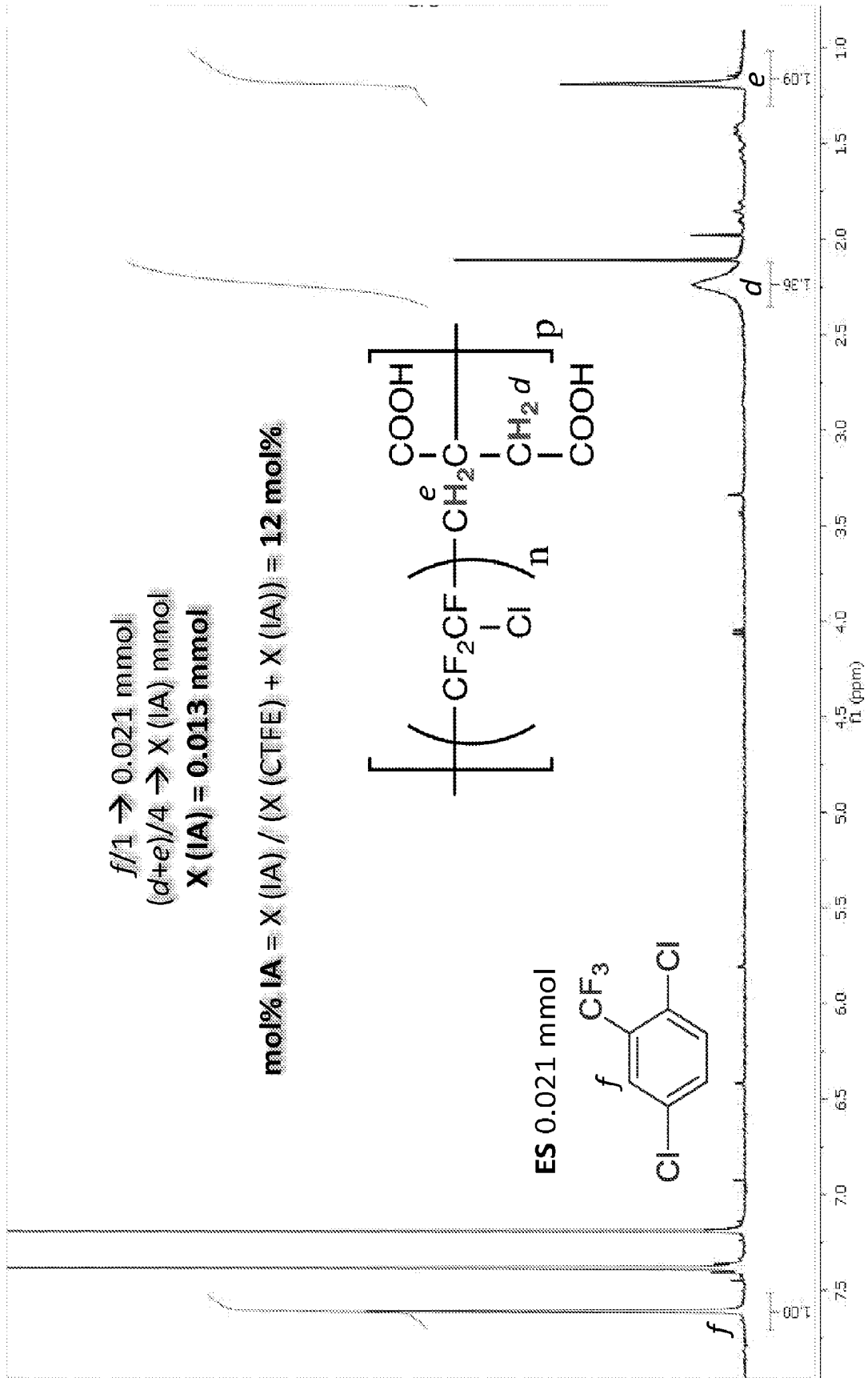


图 5

DMF-d7 中聚 (CTFE-共-MA) 共聚物的 ¹⁹F NMR 波谱

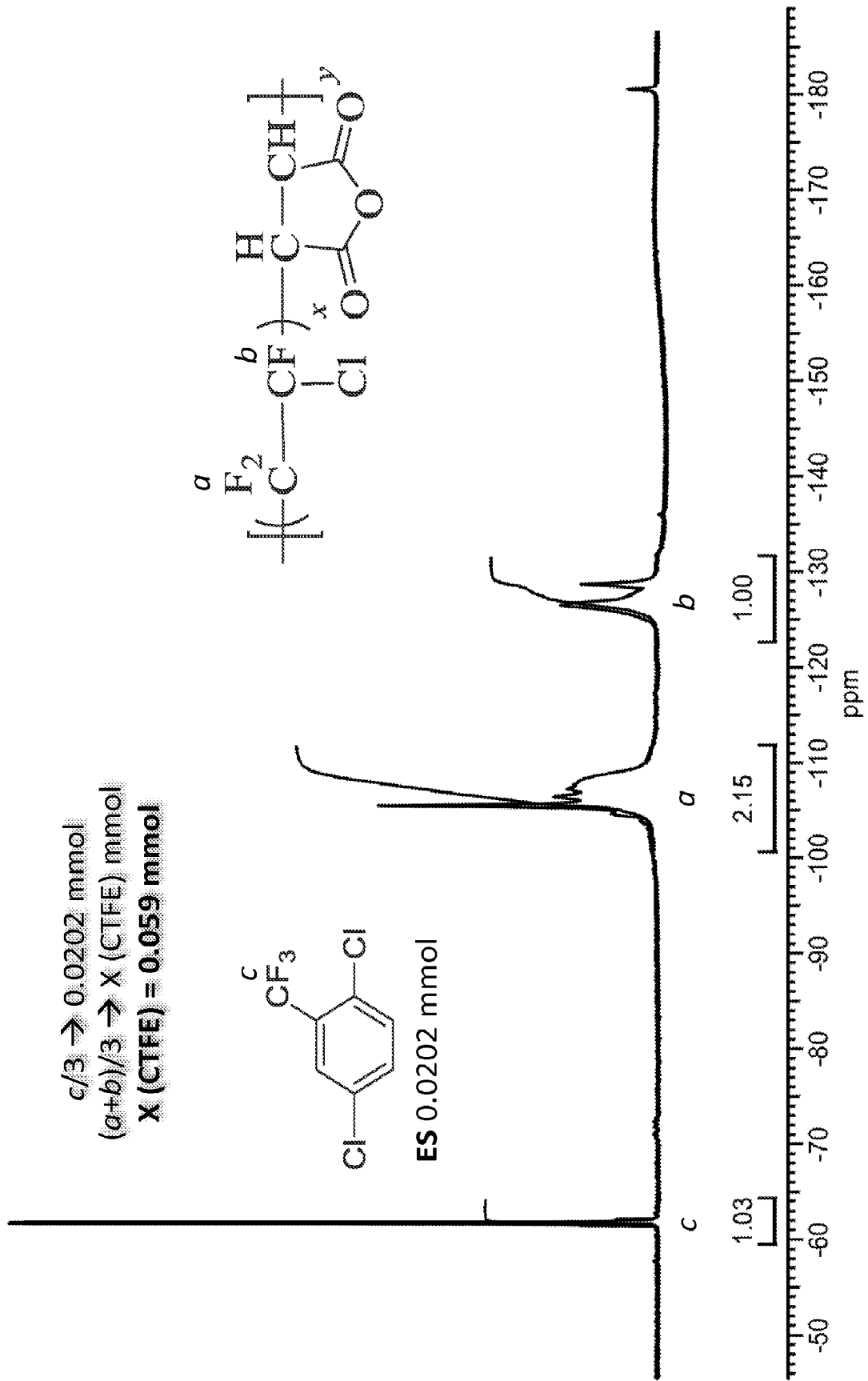


图 6

DMF-d7 中聚 (CTFE-共-MA) 共聚物的 ¹H NMR 波谱

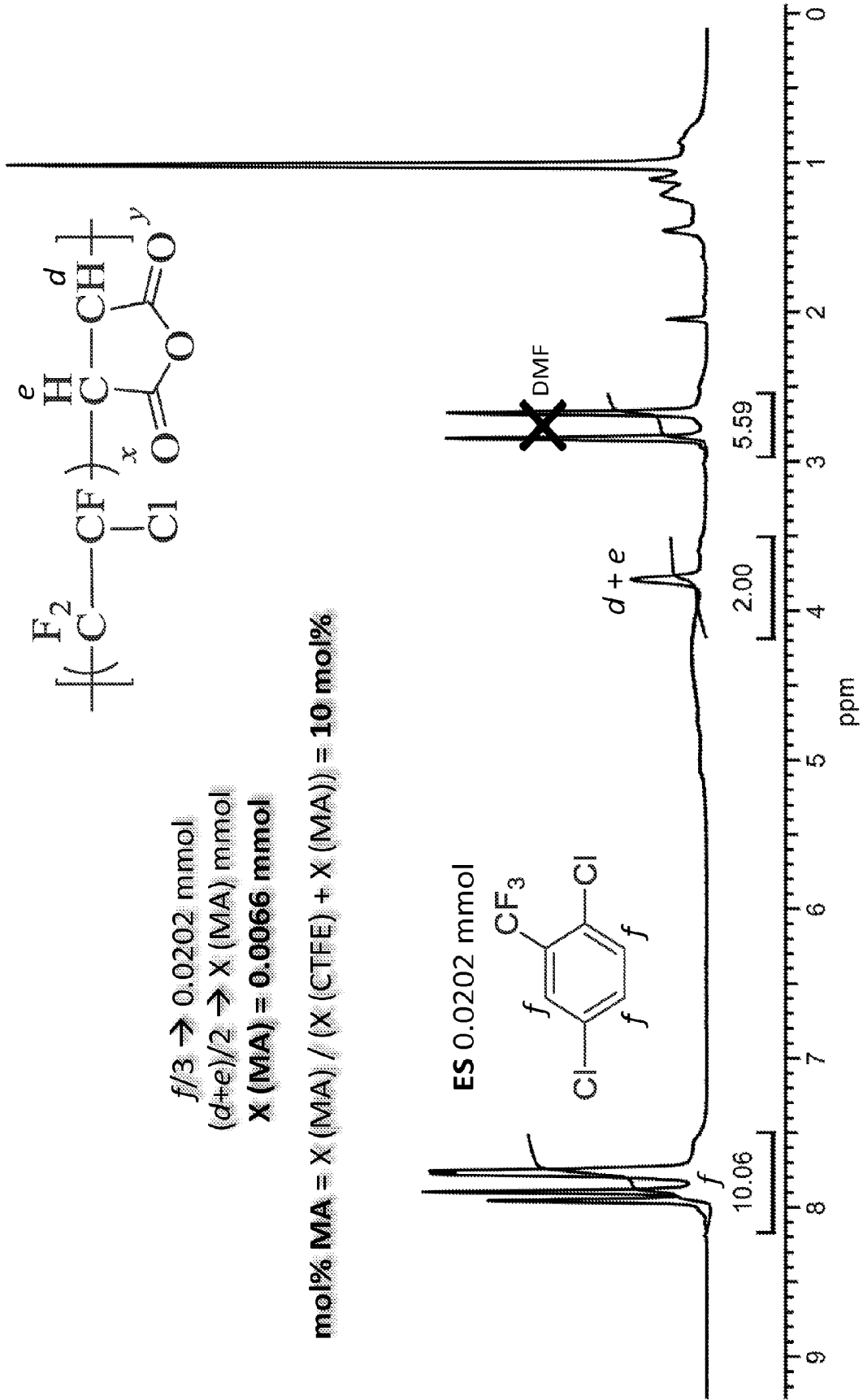


图 7

CDCl₃ 中聚 (CTFE-共-DHP) 共聚物的 ¹⁹F NMR 波谱

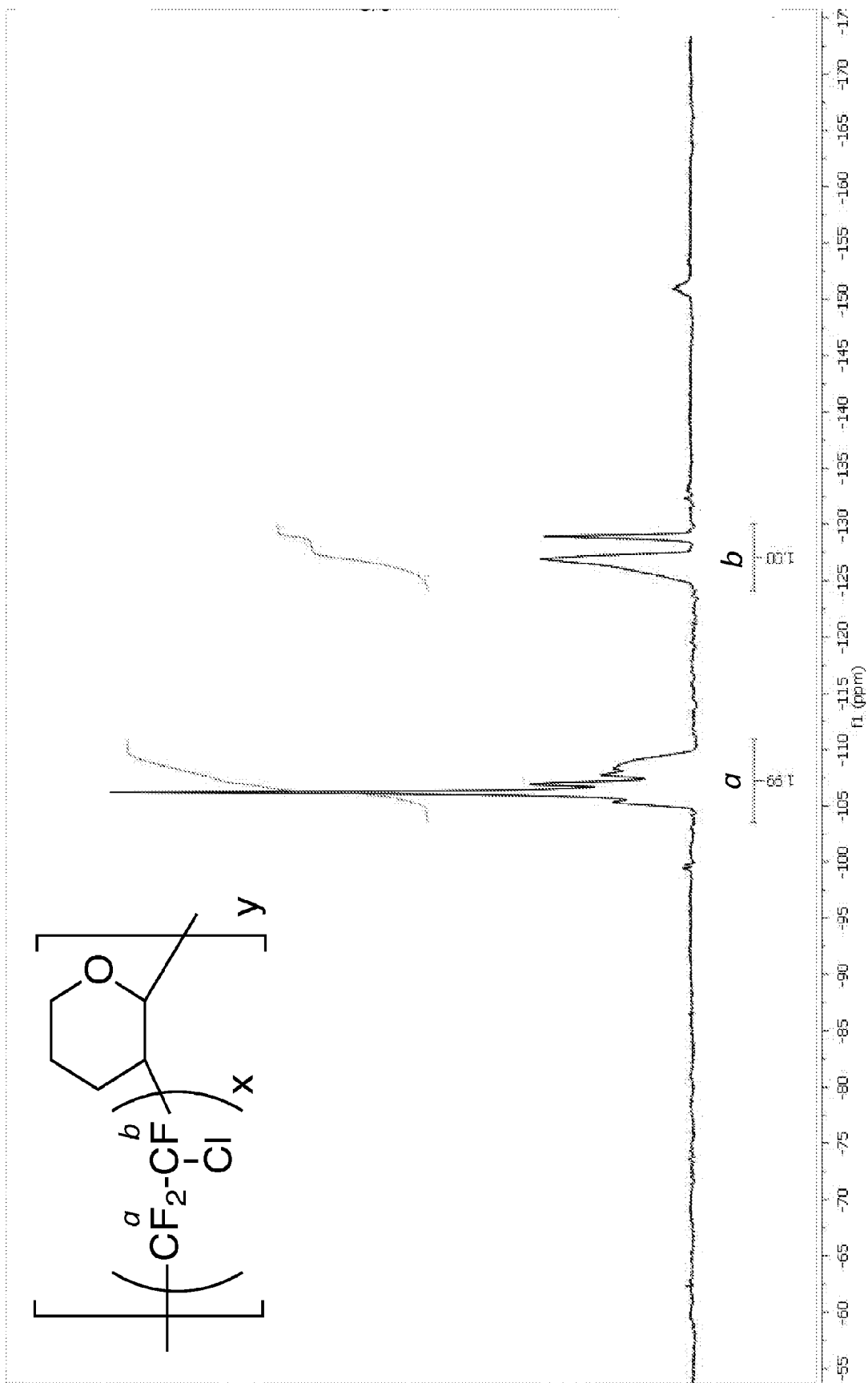


图 8

CDCl₃ 中聚 (CTFE-共-DC) 共聚物的 ¹⁹F NMR 波谱

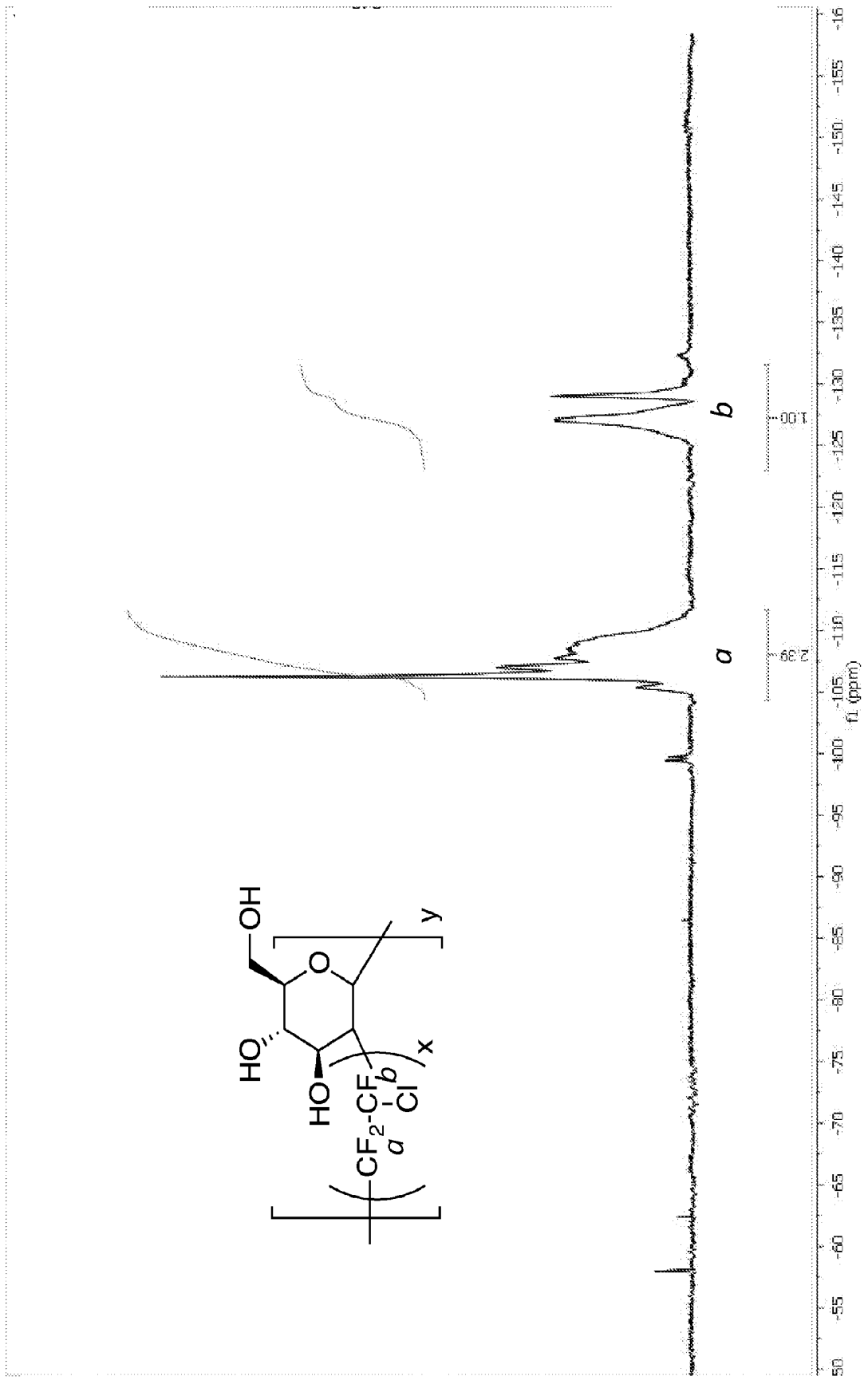


图 9